

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2003-126850

(P2003-126850A)

(43)公開日 平成15年5月7日(2003.5.7)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	キーワード(参考)
C 0 2 F 1/34		C 0 2 F 1/34	4 D 0 0 6
B 0 1 D 61/08		B 0 1 D 61/08	4 D 0 2 5
C 0 2 F 1/32		C 0 2 F 1/32	4 D 0 3 7
1/42		1/42	D 4 D 0 5 0
1/44		1/44	J

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 7 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2001-329464(P2001-329464)

(22)出願日 平成13年10月26日(2001.10.26)

(71)出願人 000001063

栗田工業株式会社

東京都新宿区西新宿3丁目4番7号

(72)発明者 米田 裕

東京都新宿区西新宿三丁目4番7号 栗田工業株式会社内

(72)発明者 育野 望

東京都新宿区西新宿三丁目4番7号 栗田工業株式会社内

(74)代理人 100101236

弁理士 栗原 浩之

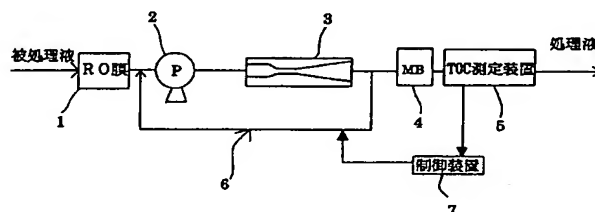
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 有機物含有水の処理装置及び処理方法

(57)【要約】

【課題】 超純水製造システム一次純水系において、非イオン性T O C成分を簡単な装置で低コストで効率的に除去することができる有機物含有水の処理装置及び処理方法を提供する。

【解決手段】 被処理液である有機物含有水を加圧して送液する送液手段2と、この送液手段2により加圧されて送られた加圧処理液を噴射して当該噴射された加圧処理液中にキャビテーションを発生させるキャビテーション発生手段3と、このキャビテーションにより処理されたキャビテーション処理液を前記キャビテーション発生手段3の前段へ戻す循環手段6と、前記キャビテーション発生手段3の後段に設けられてキャビテーション処理液中のイオン性物質を除去するイオン交換装置4と、このイオン交換装置4の後段に設けられて処理液中の有機物濃度を測定する測定装置5と、この測定装置5の測定値に基づいて前記循環手段による循環を制御する制御手段7とを具備する。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 被処理液である有機物含有水を加圧して送液する送液手段と、この送液手段により加圧されて送られた加圧処理液を噴射して当該噴射された加圧処理液中にキャビテーションを発生させるキャビテーション発生手段と、このキャビテーションにより処理されたキャビテーション処理液を前記キャビテーション発生手段の前段へ戻す循環手段と、前記キャビテーション発生手段の後段に設けられてキャビテーション処理液中のイオン性物質を除去するイオン交換装置と、このイオン交換装置の後段に設けられて処理液中の有機物濃度を測定する測定装置と、この測定装置の測定値に基づいて前記循環手段による循環を制御する制御手段とを具備することを特徴とする有機物含有水の処理装置。

【請求項 2】 請求項 1 において、前記キャビテーション発生手段の後段に紫外線照射装置を具備することを特徴とする有機物含有水の処理装置。

【請求項 3】 請求項 1 又は 2 において、前記キャビテーション発生手段の前段に逆浸透膜装置を具備することを特徴とする有機物含有水の処理装置。

【請求項 4】 請求項 1～3 の何れかにおいて、前記送液手段による加圧が、1 MPa 以下であることを特徴とする有機物含有水の処理装置。

【請求項 5】 請求項 1～4 の何れかにおいて、前記紫外線照射装置が、前記循環手段の循環経路に設けられていることを特徴とする有機物含有水の処理装置。

【請求項 6】 請求項 1～5 の何れかにおいて、さらに、前記被処理液に酸化剤を添加する酸化剤添加手段を具備することを特徴とする有機物含有水の処理装置。

【請求項 7】 被処理液である有機物含有水にキャビテーションを発生させて含有される TOC 成分をイオン性物質に変換した後、これをイオン交換装置により除去する有機物含有水の処理方法であって、前記キャビテーションによる処理を繰り返す循環手段を設けると共にイオン性物質を除去する前記イオン交換装置の後段で処理液中の有機物濃度を測定し、この測定値に基づいて前記循環手段による循環を制御することを特徴とする有機物含有水の処理方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、有機物含有水の処理装置及び処理方法に関し、特に、超純水製造システム一次純水系の TOC 成分を除去するのに適したものである。

【0002】

【従来の技術】 従来の超純水製造システムは原水である市水又は工業用水等から、微粒子、有機物、イオン成分、シリカ成分、バクテリア等の不純物を除去するために逆浸透膜（RO 膜）、イオン交換樹脂、紫外線照射装置、限外ろ過膜（UF 膜）等のユニットによって構成さ

れている。

【0003】 かかる超純水製造システムは、これらのユニットを組み合わせることで原水から純水を製造する一次純水系と、純水をさらに精製して超純水としてユースポイントに供給する二次純水系、いわゆるサブシステムとから成り立っている。

【0004】 一次純水系では、比較的高濃度（数 mg/L 以上）の TOC 成分を分解除去し、数百 $\mu\text{g/L}$ 程度に低減化させ、サブシステムでは、一次純水系で予め 5 mg/L \sim 500 $\mu\text{g/L}$ 程度に低減化された TOC 成分をゼロに近づける必要がある。そのため一般に、一次純水系では、凝集沈殿、イオン交換、逆浸透膜ろ過、脱気、イオン交換等の処理が行われており、サブシステムでは、紫外線照射、混床イオン交換等の処理が行われている。

【0005】 近年、超 LSI の急速な高集積度化によって、その洗浄用水である超純水には高純度の水質が要求されている。上述の要求水質を満たすため、一次純水系中の TOC 成分の低減化は重要な課題の一つとなってい

る。なかでも、特に一次純水系において、イオン交換装置及び逆浸透膜装置では除去しきれない非イオン性 TOC 成分を除去することは重要な課題となっている。

【0006】 また、最近では半導体製造工程において、洗浄のために多量の超純水が使用されており、環境への負荷低減、水資源の有効活用などの観点から、ユースポイントで使用された洗浄排水の回収再利用が広く行なわれている。それに伴い、市水、工業用水のみを原水とした一次純水系と比較すると、処理する TOC 濃度も高くなってきているのが現状である。

【0007】 そこで、このような課題を解決するために、一次純水系において、紫外線酸化処理によって、水中の非イオン性 TOC 成分を炭酸ガス、有機酸、その他の揮発性低分子化合物に転換して、後段に脱気処理、イオン交換処理を組み合わせることで、水中の非イオン性 TOC 成分を除去する方法及び装置が提案されている。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、被処理水中の TOC 成分が高くなると紫外線量が増大し、ランニングコストが増大するという問題がある。

【0009】 本発明は、このような状況に鑑みてなされたものであり、超純水製造システム一次純水系において、非イオン性 TOC 成分を簡単な装置で低コストで効率的に除去することができる有機物含有水の処理装置及び処理方法を提供することを課題とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、前記課題を解決するために鋭意努力を重ねた結果、超純水製造システム一次純水系において、キャビテーション装置とイオン交換手段とを組み合わせ、イオン交換手段の後段で有機物濃度を測定し、その測定値に応じてキャビテーシ

オン処理の繰り返しを行うことで、被処理水中の非イオン性 T O C 成分を簡便且つ低コストで確実に除去できることを知見し本発明を完成するに至った。

【0011】かかる本発明の第 1 の態様は、被処理液である有機物含有水を加圧して送液する送液手段と、この送液手段により加圧されて送られた加圧処理液を噴射して当該噴射された加圧処理液中にキャビテーションを発生させるキャビテーション発生手段と、このキャビテーションにより処理されたキャビテーション処理液を前記キャビテーション発生手段の前段へ戻す循環手段と、前記キャビテーション発生手段の後段に設けられてキャビテーション処理液中のイオン性物質を除去するイオン交換装置と、このイオン交換装置の後段に設けられて処理液中の有機物濃度を測定する測定装置と、この測定装置の測定値に基づいて前記循環手段による循環を制御する制御手段とを具備することを特徴とする有機物含有水の処理装置にある。

【0012】ここで、循環手段による循環の制御は循環量の制御であってもよいし、循環回数の制御であってもよい。

【0013】本発明の第 2 の態様は、第 1 の態様において、前記キャビテーション発生手段の後段に紫外線照射装置を具備することを特徴とする有機物含有水の処理装置にある。

【0014】本発明の第 3 の態様は、第 1 又は 2 の態様において、前記キャビテーション発生手段の前段に逆浸透膜装置を具備することを特徴とする有機物含有水の処理装置にある。

【0015】本発明の第 4 の態様は、第 1 ～ 3 の何れかの態様において、前記送液手段による加圧が、1 M P a 以下であることを特徴とする有機物含有水の処理装置にある。

【0016】本発明の第 5 の態様は、第 1 ～ 4 の何れかの態様において、前記紫外線照射装置が、前記循環手段の循環経路に設けられていることを特徴とする有機物含有水の処理装置にある。

【0017】本発明の第 6 の態様は、第 1 ～ 5 の何れかの態様において、さらに、前記被処理液に酸化剤を添加する酸化剤添加手段を具備することを特徴とする有機物含有水の処理装置にある。

【0018】本発明の第 7 の態様は、被処理液である有機物含有水にキャビテーションを発生させて含有される T O C 成分をイオン性物質に変換した後、これをイオン交換装置により除去する有機物含有水の処理方法であって、前記キャビテーションによる処理を繰り返す循環手段を設けると共にイオン性物質を除去すると、前記イオン交換装置の後段で処理液中の有機物濃度を測定し、この測定値に基づいて前記循環手段による循環を制御することを特徴とする有機物含有水の処理方法にある。

【0019】ここで、循環手段による循環の制御は循環

量の制御であってもよいし、循環回数を制御するものであってもよい。

【0020】なお、本発明では逆浸透膜処理、キャビテーションを発生させるための加圧、噴射処理、ラジカル発生のための酸化剤添加、紫外線照射処理、イオン交換装置のいずれかの処理がなされる液体を被処理液と呼ぶが、上記何れかの処理のうち、特定の処理を行う、あるいは行われた処理液については、特に他の処理が行われる被処理液と区別して以下のように称する。すなわち、加圧前の被処理液は「加圧処理前液」、キャビテーション発生手段に送られる加圧された液を「加圧処理液」、加圧処理液が噴射されることによりキャビテーション処理が行われてキャビテーション発生手段から流出する液を「キャビテーション処理液」と称する。

【0021】かかる本発明では、被処理液に含まれる非イオン性の有機物（T O C 成分）は、キャビテーション処理により効率的にイオン化され、イオン性 T O C 成分がイオン交換装置により除去されるが、キャビテーション処理の繰り返しをイオン交換手段の後段に設けた測定装置で T O C 濃度測定値に基づいて決定するようにしたので、低コストで効率的に T O C 成分を完全に除去することができる。

【0022】ここで、キャビテーション発生手段は、好適にはノズル式キャビテーション装置であり、特に、送液手段により 1 M P a 以下の加圧で送られた加圧処理液中に有効にキャビテーションを発生できるものが好ましく、キャビテーション処理液を前段に戻す循環手段を具備する。

【0023】なお、紫外線照射装置を残留した非イオン性 T O C 成分のイオン化あるいは分解のために付加的に設けてもよく、その設置位置は特に限定されないが、キャビテーション発生手段の後段でイオン交換装置の前段が好ましく、また、キャビテーション処理水をキャビテーション発生手段の前段に戻す循環経路の途中に設けるのが好ましい。

【0024】また、脱塩のために逆浸透膜装置を設けてもよく、その設置位置は特に限定されないが、キャビテーション発生手段の前段に設けるのが好ましい。

【0025】また、酸化剤添加装置を設けてもよく、その設置位置は特に限定されないが、キャビテーション発生手段の前段に設けるのが好ましい。この場合、酸化剤は未処理の被処理液や加圧処理水、あるいは循環経路のキャビテーション処理液に添加される。

【0026】

【発明の実施の形態】以下、本発明を適用した超純水製造システム一次純水系処理装置の一実施形態の概略を図 1 に示す。図 1 に示すように、この処理装置は、逆浸透膜（R O 膜）1 と、逆浸透膜（R O 膜）1 からの処理液を加圧して送る加圧ポンプ 2 と、加圧ポンプ 2 で加圧された加圧処理液を噴射して処理液中にキャビテーション

を発生させるキャビテーションノズル3と、キャビテーション処理液を処理するイオン交換装置としてのイオン交換樹脂塔(MB)4と、有機物測定装置としてのTOC測定装置5と、キャビテーションノズル3から噴射された処理液を加圧ポンプ2の前段に戻す循環ライン6と、循環ライン6への循環をTOC測定装置5の測定値に基づいて制御する制御装置7とを具備する。なお、逆浸透膜(RO膜)1は必ずしも設ける必要はない。

【0027】超純水製造システム一次純水系の排水である被処理液は、逆浸透膜(RO膜)1で脱塩された後、加圧ポンプ2で加圧され、キャビテーションノズル3に送られる。加圧された加圧処理液は、キャビテーションノズル3のくびれ部から噴射され、その中に微小キャビティが生成し、微小キャビテーションが被処理液中の非イオン性TOC成分に作用する。すなわち、生成した微小キャビティが崩壊すると局部的に、例えば、5000K、500atmという高温高压環境(ホットスポット)が生じるといわれている。このような特殊空間では、「高温燃焼」あるいは「直接熱分解」が起こるため、有機物は直接熱分解される。また、水分子でさえも、熱的解離によってOHラジカルとH原子に分解され、生じたOHラジカルによって被処理液に含まれている非イオン性TOC成分はイオン性物質に変化される。

【0028】ここで、加圧ポンプ2の能力は、1MPa以下、本実施形態では、0.4MPaのものをを用いた。

【0029】また、加圧ポンプ2で加圧された加圧処理液を噴射するキャビテーションノズル3は、例えば、1MPa以下という圧力で送液された加圧処理液に効率的にキャビテーションを生成するものであれば特に形状及び構造は限定されない。すなわち、キャビテーションノズル3のくびれ部から噴射された加圧処理液中に微小キャビティを有効に生成でき、微小キャビティの崩壊により局部的に水分子はOHラジカルとH原子に分解するような高温高压環境を生じさせるものであればよい。

【0030】本実施形態では、キャビテーションノズル3から噴射されたキャビテーション処理液の少なくとも一部を加圧ポンプ2の上流側に戻して再度キャビテーションノズル3から噴射するための循環ライン6を具備し、キャビテーション処理液循環ライン6を経た被処理液は、加圧ポンプ2で再度加圧されてキャビテーションノズル3から噴射されるようになっている。

【0031】この循環ライン6を用いて行う循環処理は、噴射されたキャビテーション処理液の全てを循環させて、所定回数、例えば、2～50回繰り返すようにしてもよいし、一部のキャビテーション処理液のみを循環させるようにしてもよい。

【0032】このようにキャビテーションノズル3を通過した処理水の一部をキャビテーションノズル3へ数回循環させることで、被処理液中の非イオン性TOC成分

がイオン性物質に転換される場が複数回与えられ、より完全なイオン化が可能となる。なお、キャビテーションノズル3の下流側の循環ライン6との分岐点にはバルブ(図示せず)等の切替手段が設けられており、所定の割合で且つ所定の回数だけ循環ライン6に液を流入させ、又は、流入を停止できるようになっている。

【0033】このような循環処理により、被処理液中のTOC成分がより効率的に分解できる。なお、本実施形態では、循環は加圧ポンプ2の作用により行うようにしたが、循環のためのポンプを別途設けるようにしてもよい。

【0034】キャビテーション処理された処理液は、イオン交換樹脂塔4に送られ、キャビテーション処理によりイオン化されたイオン性物質が除去される。

【0035】ここで、イオン交換樹脂塔4は、イオン交換樹脂によりイオン性物質を除去するものであれば特に限定されないが、本実施形態では、混床式のイオン交換樹脂塔を用いた。なお、イオン交換手段としては、イオン交換樹脂塔に限定されず、電気エネルギーにより水を連続的に脱塩する電気再生式脱塩装置等を用いてもよい。

【0036】イオン交換樹脂塔4から流出した処理水は、TOC測定装置5へ導かれる。TOC測定装置5では、処理液中のTOC濃度が測定される。キャビテーション処理でイオン化しなかった非イオン性TOC成分は、後段のイオン交換樹脂塔4では除去されないため、処理液中のTOC濃度がキャビテーション処理の効果の指針となる。

【0037】TOC測定装置5では、イオン交換樹脂塔4からの処理液中のTOC濃度を測定し、その測定値が制御装置7に入力され、制御装置7は、測定値に応じて循環ライン6の循環回数を決定し、制御する。すなわち、キャビテーション処理液を循環ライン6にどの程度循環させればよいかは、TOC測定装置5でのTOC成分の測定値により決定される。このようにTOC測定装置5を設けることで処理液中のTOC成分を完全にイオン化してイオン交換樹脂塔4により除去することができ、より確実なTOC成分の除去が可能となる。

【0038】なお、目標レベルまでTOC成分を除去した被処理液は、サブシステムへ導入される。

【0039】図2に示すように、紫外線照射装置8をキャビテーションノズル3の後段に設けてもよい。かかる紫外線照射装置8は、キャビテーション処理液に紫外線を照射して残留している非イオン性TOC成分をイオン性物質に変化させるものである。また、OHラジカル発生を促進し、TOC成分を更に完全に分解する作用も有する。このような紫外線照射装置8の設置位置は特に限定されないが、キャビテーションノズル3とイオン交換樹脂塔4との間に設けるのが好ましい。

【0040】また、この場合、循環ライン6で循環され

る処理液には紫外線が照射されないが、図3に示すように、紫外線照射装置8を循環ライン6による循環経路に組み込むようにしてもよい。

【0041】ここで、紫外線照射装置8は特に限定されず、低圧水銀灯、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、キセノンランプ、水素放電管などを備えた装置を用いることができる。照射する紫外線の量も特に限定されず、TOC成分の種類や濃度に応じて適宜選択すればよいが、0.005~0.06mg/LのTOC成分を含有する被処理液を処理する場合には、1~20w・hとするのが好ましい。これによりラジカル発生を促進して、残存する非イオン性TOC成分をイオン性物質に変化させる効果を得ることができる。

【0042】また、図2に示すように、加圧ポンプ2で加圧される前の加圧処理前液にラジカル発生促進剤である酸化剤を添加する薬注タンク9を設けるようにしてもよい。かかる薬注タンク9はラジカル発生手段の一つであり、この薬注タンク9から酸化剤が注入されると、キャピテーションによるOHラジカルの生成が促進され、被処理液中のTOC成分がさらに効率的にイオン化される。

【0043】ここで、薬注タンク9から添加されるラジカル発生促進剤としての酸化剤としては、過酸化水素を好適な例として挙げることができ、この他、薬注タンク9に代えてオゾン発生器や酸素含有ガスの供給手段（例えば散気管）を設け、オゾンや酸素を供給してもよい。

【0044】酸化剤の添加量は被処理液中のTOC成分の種類、濃度等に応じて適宜選択されるが、通常1~50mg/Lの範囲が好ましい。

【0045】なお、前述したとおり薬注タンク9の設置箇所も適宜選択可能であり、加圧ポンプ2の上流側、加圧ポンプ2とキャピテーションノズル3との間、キャピテーションノズル3の下流側、循環ライン6の何れに設置してもよい。

【0046】このような処理装置で処理する被処理液は

TOC成分を含有するものであれば特に限定されないが、例えば、市水、工業用水等が一例として挙げられる。なお、TOC成分の濃度は特に限定されないが、500μg/L~5mg/Lという極微量含有する被処理液に特に好適に使用できる。

【0047】以下、本発明を実施例に基づいて詳細に説明するがあくまで例示であり、本発明はこれに限定されるものではない。

【0048】（実施例1）原水中のTOC濃度が100μg/Lの被処理液を図1に示す装置を用いて処理した。まず、循環ライン6を用いないで処理したところ、TOC測定装置5で測定されたTOC濃度が50μg/Lだったので、制御装置7によりキャピテーション処理液の全部を10回循環させて処理した。この結果、イオン交換樹脂塔4から流出した処理液中のTOC濃度は、10μg/Lであった。結果を表1に示す。

【0049】（実施例2）実施例1で使用した原水と同様のTOC濃度の、加圧前の原水に酸化剤として35%の過酸化水素を5mg/Lとなるように添加し、実施例1と同様の装置を使用しキャピテーション分解処理を行った。循環ライン6を使用しない場合の処理液中のTOC濃度が20μg/Lだったので、5回循環処理を行ったところ、イオン交換樹脂塔4から流出した処理液中のTOC濃度は10μg/Lであった。結果を表1に示す。

【0050】（実施例3）実施例1で使用した原水と同じ原水を図2の装置で、循環ライン6は使用せずにキャピテーション分解処理した後、波長254nmの紫外線を照射した。イオン交換樹脂塔4から流出した処理液中の非イオン性TOC濃度は30μg/Lであったので、5回循環させて処理したところ、イオン交換樹脂塔4から流出した処理液中のTOC濃度は5μg/Lであった。結果を表1に示す。

【0051】

【表1】

	9	10	
	原水 TOC濃度 ($\mu\text{g/L}$)	未循環処理液 TOC濃度 ($\mu\text{g/L}$)	循環処理液 TOC濃度 ($\mu\text{g/L}$)
実施例 1 (循環処理 10 回)	100	50	10
実施例 2 (過酸化水素添加、 循環処理 5 回)	100	20	10
実施例 3 (循環処理 5 回、 UV照射)	100	30	5

【0052】表 1 から明らかなように、1 回のキャピテーション処理のみでは、処理液中の TOC 濃度は $50 \mu\text{g/L}$ までしか減少しないが、装置に循環ラインを設け処理液を循環させることにより、装置からの流出水すなわち処理液中の TOC 濃度を $10 \mu\text{g/L}$ まで減少させることが可能であることが明らかとなった。

【0053】また、原水に予め過酸化水素を添加した実施例 2 では、循環回数を低減しても十分な効果が得られることがわかった。

【0054】更に、実施例 3 においては、紫外線照射を併用したので、循環回数を低減しても最終的に処理液中の TOC 濃度は $5 \mu\text{g/L}$ まで減少していることがわかった。

【0055】

【発明の効果】以上のことから明らかなように、本発明によると、超純水製造システム一次純水系の段階において、キャピテーション装置とイオン交換手段とを組み合わせ、イオン交換手段の後段の TOC 濃度に応じてキャピテーション処理を繰り返し行うことで、非イオン性 T

OC 成分を効率よくイオン化して除去することができるという効果を奏する。

【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明の一実施形態にかかる処理装置の概略図である。

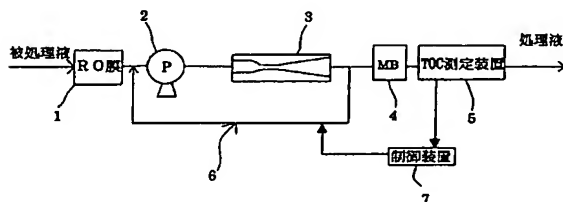
【図 2】本発明の他の実施形態にかかる処理装置の概略図である。

【図 3】本発明の他の実施形態にかかる処理装置の概略図である。

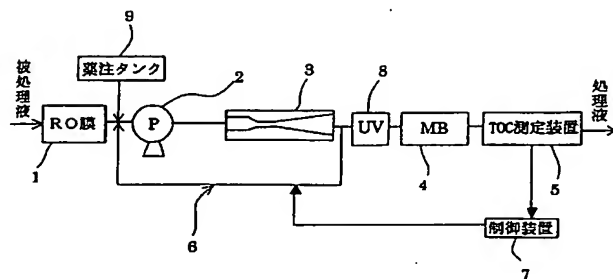
【符号の説明】

- 1 逆浸透膜 (RO 膜)
- 2 加圧ポンプ
- 3 キャピテーションノズル
- 4 イオン交換樹脂塔 (MB)
- 5 TOC 測定装置
- 6 循環ライン
- 7 制御装置
- 8 紫外線照射装置 (UV)
- 9 薬注タンク

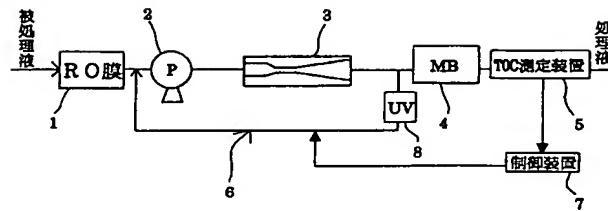
【図 1】



【図 2】



【図3】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7

C 0 2 F 1/72
9/00

識別記号

5 0 2

5 0 3

5 0 4

F I

C 0 2 F 1/72
9/00

テーム (参考)

Z

5 0 2 F

5 0 2 J

5 0 2 N

5 0 2 R

5 0 2 Z

5 0 3 B

5 0 4 B

5 0 4 E

F ターム (参考) 4D006 GA03 KA72 KB04 KB11 KB30

PB02 PC03

4D025 AA04 AB34 BB04 CA05 CA10

DA04 DA10

4D037 AA03 AB01 BA18 BA26 CA03

CA11 CA15

4D050 AA05 AB07 BB02 BB09 BD06

CA07 CA08 CA09 CA20